

**Л.З. БОГУСЛАВСКИЙ**, канд. техн. наук, ИИПТ НАН Украины, Николаев;  
**Н.С. НАЗАРОВА**, канд. техн. наук, ИИПТ НАН Украины, Николаев;  
**Л.Е. ОВЧИННИКОВА**, канд. техн. наук, ИИПТ НАН Украины, Николаев;  
**Д.В. ВИННИЧЕНКО**, ИИПТ НАН Украины, Николаев;  
**В.В. ДИОРДИЙЧУК**, ИИПТ НАН Украины, Николаев;  
**С.С. КОЗЫРЕВ**, канд. техн. наук, Национальный университет кораблестроения, Николаев

## **СИСТЕМА МОНИТОРИНГА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ РАЗРЯДНОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Розроблено систему моніторингу керованого синтезу нановуглецю шляхом розрядноімпульсної обробки газоподібної сировини, яка дає змогу контролювати параметри плазмохімічної реакції в реальному часі, створювати бази даних для наступної обробки та аналізу з метою синтезу наноматеріалів з заданими властивостями.

The monitoring system for controlled synthesis of nanocarbon by means of discharge-pulse processing of gaseous raw materials was developed. Monitoring system allows to manage the parameters of plasma-chemical reaction in real time and to create databases for further processing and analysis to obtain nanomaterials with desired properties.

Разработана система мониторинга управляемого синтеза наноуглерода путем розрядноимпульсной обработки газообразного сырья, дающая возможность контролировать параметры плазмохимической реакции в реальном времени, создавать базы данных для следующей обработки и анализа с целью синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

**Введение.** Анализ современного состояния исследований синтеза наноуглерода показал, что в настоящее время отсутствуют технологии быстрого и качественного получения макроколичества материала, которое необходимо для промышленных масштабов производства [1]. Проведенные в ИИПТ НАН Украины исследования по применению высокочастотной дуги для синтеза наноуглерода из газообразных сред показали возможность получения твердой углеродной сажи при электроразрядном воздействии на газообразные углеводороды [2]. При использовании этого метода удается получить макроколичества наноматериала, при этом устраняются трудоемкие операции сушки, очистки и разделения по качественному и фракционному составу полученного наноуглерода, необходимые при электровзрывной деструкция углеводородных жидкостей. Установлено, что для синтеза наноуглерода из газообразных углеродсодержащих сред необходимо использовать неравновесную плазму (то есть создавать специальные условия синтеза). Основным препятствием на пути совершенствования данных способов синтеза наноуглерода в промыш-

ленных объемах является отсутствие оборудования, позволяющего гибко менять режимы обработки и условия проведения экспериментальных исследований для отработки оптимальной технологии синтеза, а также отсутствие средств текущего контроля реакционных параметров и создания базы данных для дальнейшего анализа результатов.

**Целью работы** является создание системы мониторинга параметров плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного углеродсодержащего сырья при его высокочастотной разрядноимпульсной обработке в экспериментальной установке, что позволит создавать условия для синтеза материала с заданными свойствами.

**Управляемая установка для синтеза наноуглерода.** Для обеспечения необходимой температуры плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразных сред необходимы газоразрядные источники плазмы с видимым диапазоном свечения, что требует создания импульсного генератора с диапазоном значений напряжения от 3 до 20 кВ. Известно, что количество продуктов реакции определяется мощностью источника, при этом остается открытым вопрос о распределении характеристик полученных наноматериалов в зависимости от мощности. С целью исследования влияния мощности источника на свойства наноматериалов для экспериментальной установки был разработан управляемый источник, позволяющий варьировать мощность в широких пределах от 30 Вт до 3 кВт. Характер разряда существенно изменяется от частоты, поэтому разработанный источник имеет возможность изменения частоты следования импульсов напряжения с коротким фронтом в широком диапазоне от 1 до 100 кГц. В качестве источника энергии для экспериментальной установки плазмохимического синтеза наноуглеродов из газообразного сырья разработан управляемый высоковольтный высокочастотный импульсный генератор с регулируемым выходным напряжением от 3 до 20 кВ и частотой до 100 кГц. Структурная схема генератора представлена на рис. 1.



Рисунок 1 – Структурная схема управляемого импульсного генератора

Система контроля и управления генератора построена на ШИМ контроллере КА3846, который используется для установки частоты работы инвертора

ра, а также для осуществления защиты ключей по току. Разработанный управляемый генератор имеет следующие особенности: автоматическую компенсацию обратной связи; автоматическое ограничение тока импульсов; автоматическую коррекцию симметрии в преобразователях; улучшенные нагрузочные характеристики; дифференциальный усилитель токового сигнала; подавление пульсаций управляющего сигнала; защиту от перенапряжений; осуществляет генерацию импульсов с частотой до 500 кГц.

**Система мониторинга.** С целью обеспечения текущего контроля реакционных параметров и создания базы данных для дальнейшего анализа результатов разработана система мониторинга параметров процесса в реакторе и средства контроля и управления электрическими параметрами в разрядной цепи. Для определения структуры системы мониторинга проведен анализ информационных координат плазмохимического синтеза наноуглерода при высокочастотной разрядноимпульсной обработке газообразного углеродсодержащего сырья. К информационным координатам в первую очередь необходимо отнести давление в реакторе, по величине которого можно судить о скорости приращения объема, что соответствует скорости протекания плазмохимической реакции в газообразной углеродсодержащей среде при определенной температуре. К информационным координатам относятся также температурные или тепловые характеристики, определяющие тип протекающих реакций. Для поддержания стационарного процесса или для смещения равновесия реакции в нужном направлении надо обеспечить необходимую скорость подачи и отвода газа при непрерывном контроле давления и температуры. Поэтому система мониторинга параметров процесса синтеза в реакторе содержит средства контроля текущего давления и температуры. Контроль энергопотребления и электродинамических характеристик процесса синтеза осуществляется с помощью электронного счетчика электроэнергии и двухканального цифрового осциллографа со специально разработанным малогабаритным делителем напряжения для измерения напряжений до 20 кВ с выходным активным сопротивлением 20 кОм и собственной индуктивностью 40 нГн. Он позволяет получать на осциллографе с входной емкостью 20 пФ неискаженный сигнал частотой до 100 МГц.

На основании проведенного анализа создана управляемая экспериментальная установка, которая позволяет осуществлять управляемый плазмохимический синтез наноуглеродных материалов из газового углеродсодержащего сырья, с системой мониторинга параметров. Проведение экспериментальных исследований на данной установке дают возможность создать достаточную базу данных для построения адекватных зависимостей количественных характеристик синтезируемых углеродных наноматериалов путем объемной электроразрядной обработки углеродных сред от входных параметров плазмохимического синтеза. Более глубокая обработка полученной базы экспери-

ментальных данных позволит построить закон распределения размера наночастиц углерода и провести оценку доверительных интервалов статистических моментов необходимую для оценки точности полученных количественных зависимостей характеристик полученного наноматериала от энергетических параметров процесса плазмохимического синтеза. Структурная схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

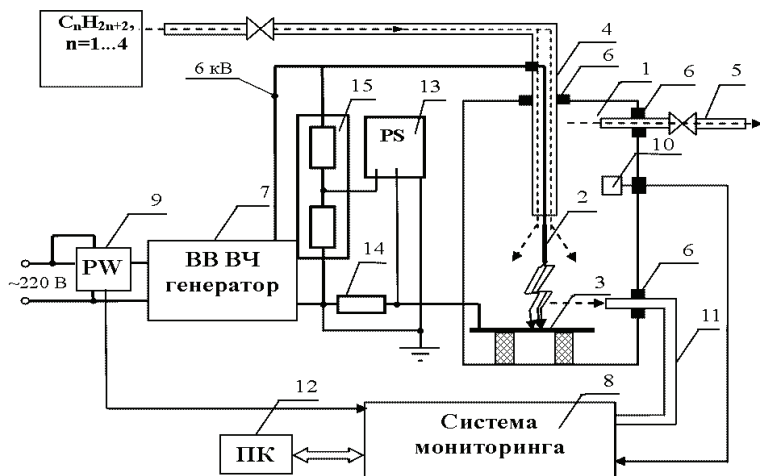


Рисунок 2 – Структурная схема экспериментальной установки

Установка для управляемого плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного сырья состоит из реактора (1) для плазмохимического синтеза, конструкция которого определяется температурными или тепловыми характеристики реакции, статическим и динамическим давлением, возникающим в реакционном объеме. В реакторе установлены подвижный (2) и неподвижный (3) электроды, форма и расположение которых зависит от вида разряда. Реактор имеет каналы для подвода исходного сырья (4) и отвода газообразных продуктов реакции (5), установленные с помощью гермовводов (6). Высоковольтный высокочастотный генератор (7) обеспечивает зажигание одного из видов разрядов, являющихся источником плазмы оптического диапазона спектра свечения. Система мониторинга (8) динамических характеристик плазмохимической реакции (давления и температуры в реакторе; энергии, потребляемой установкой) получает информационные сигналы с измерителя электрической энергии (9); датчика температуры в реакторе (10); канала для измерения давления (11), установленного в баке с помощью герметичного ввода (6). Контроль тока и напряжения в разрядной цепи осуществляется осциллографом (13) с помощью делителя напряжения (15) и датчика тока (14). Результаты мониторинга могут передаваться на персональный компьютер

(12) для последующей обработки и анализа.

Функциональная схема системы мониторинга процесса синтеза наноматериалов экспериментальной установки представлена на рис. 3.

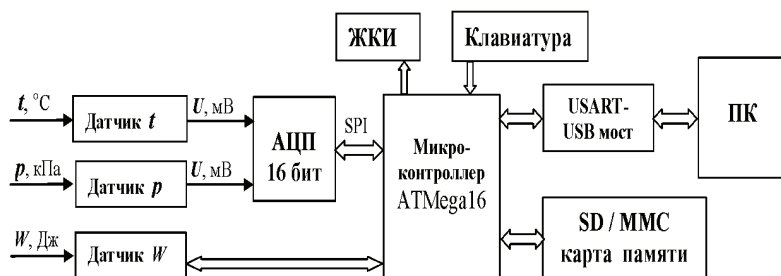


Рисунок 3 – Блок-схема системы мониторинга процесса синтеза наноматериалов

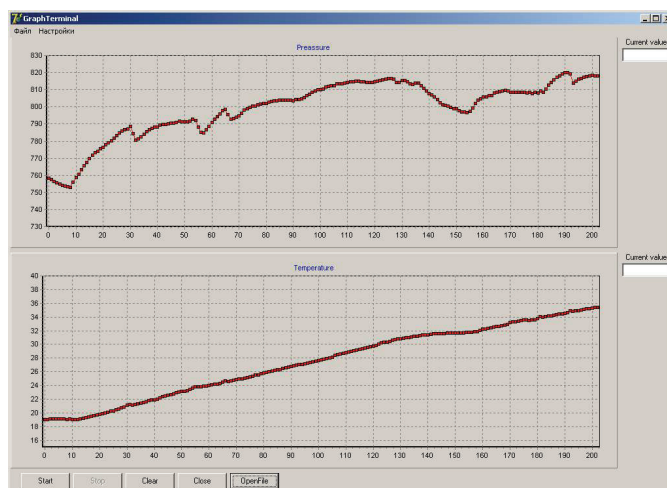


Рисунок 4 – Окно программы для регистрации напряжения и температуры в реакторе в реальном времени

Разработано программное обеспечение для микроконтроллера ATmega16, позволяющее использовать два режима работы системы мониторинга:

- режим измерения давления и температуры с индикацией на жидкокристаллическом мониторе (ЖКИ);
- режим регистрации данных с записью в постоянную память SD/MMC для последующего анализа с автоматической передачей данных на персональный компьютер ПК.

Разработано программное обеспечение для ПК, позволяющее во время

регистрации параметров визуально на мониторе наблюдать изменение давления и температуры в реакторе, сохранять результаты измерений в постоянной памяти для последующего анализа (рис. 4).

С целью автоматической регулировки разрядного промежутка для стабильного зажигания разряда и поддержания оптимальной для синтеза нанотрубок длины импульсно-периодической дуги разработана система автоматического регулирования длины разрядного промежутка (рис. 5).

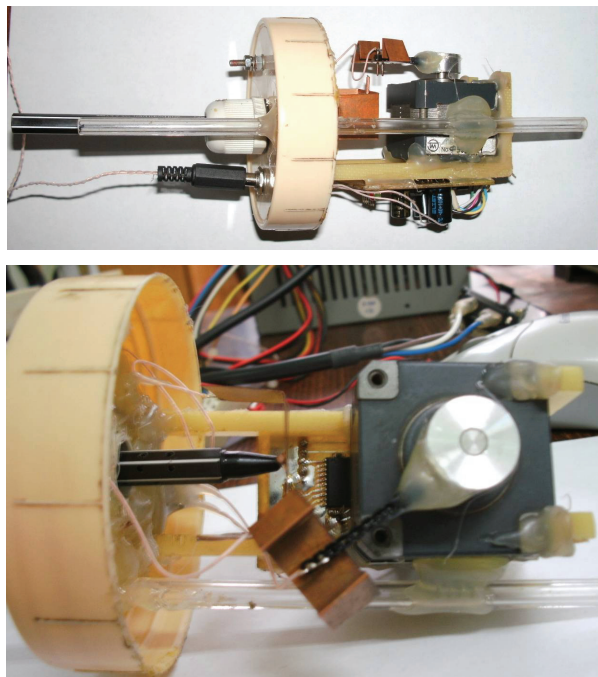


Рисунок 5 – Внешний вид системы автоматического регулирования длины разрядного промежутка

Разработана микропроцессорная система управления регулировкой длины разрядного промежутка с соответствующим программным обеспечением, структурная схема которой показана на рис. 6.

С целью построения по результатам экспериментальных данных адекватных зависимостей количественных характеристик синтезируемых углеродных наноматериалов путем объемной электроразрядной обработки углеродных сред от входных параметров плазмохимического синтеза необходимо определить закон распределения размера наночастиц. Построение аналитической модели закона распределения является способом обобщенного представления экспериментальных данных в тех случаях, когда отсутствует теоре-

тическое обоснование закона распределения случайной величины или функции. Для описания экспериментальных данных аналитическую модель закона распределения строим, используя распределение Джонсона. Его преимущество по сравнению с распределением Пирсона состоит в том, что после определенных преобразований оно приводит к нормально распределенной случайной величине. Большее количество статистических критериев, методов и оценок разработаны в основном только для случая нормального начального распределения. Это касается и нахождения интервальных оценок характеристик случайной величины, в том числе и статистических моментов, что является наиболее полным и надежным методом оценки.

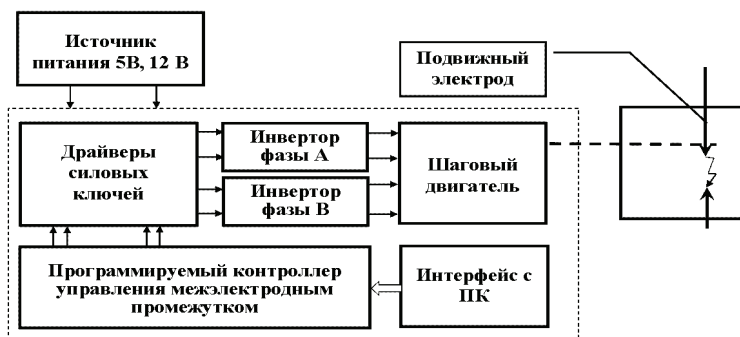


Рисунок 6 – Структурная схема системы автоматического регулирования длины разрядного промежутка

Для построения аналитической модели закона распределения размера наночастиц углерода по экспериментальным данным и оценки доверительных интервалов статистических моментов разработана программа, позволяющая в полуавтоматическом режиме определить по микрофотографии образца продукта синтеза минимальный и максимальный Feret-диаметры частиц и их площадь (рис. 7).

Полученное в результате обработки экспериментальных данных распределение значений размеров наночастиц отличается от нормального. Для определения доверительных интервалов точечных оценок статистических моментов может быть применен специально разработанный подход [3]. С помощью нормализующего преобразования начальные данные преобразуются таким образом, чтобы иметь распределение Гаусса. Далее для нормализованных данных находят оценки доверительных интервалов статистических моментов случайной величины. На основе обратного преобразования вычисляют оценки доверительных интервалов статистических моментов начальной негауссовской случайной величины. Для получения достоверных несмещенных оценок количественных характеристик размеров синтезированных наночастиц

предложенным методом достаточно обрабатывать случайную выборку, в три раза меньшую, чем при предположении о нормальности закона распределения, так как закон распределения размеров наночастиц углерода имеет большой эксцесс ( $>3$ ).

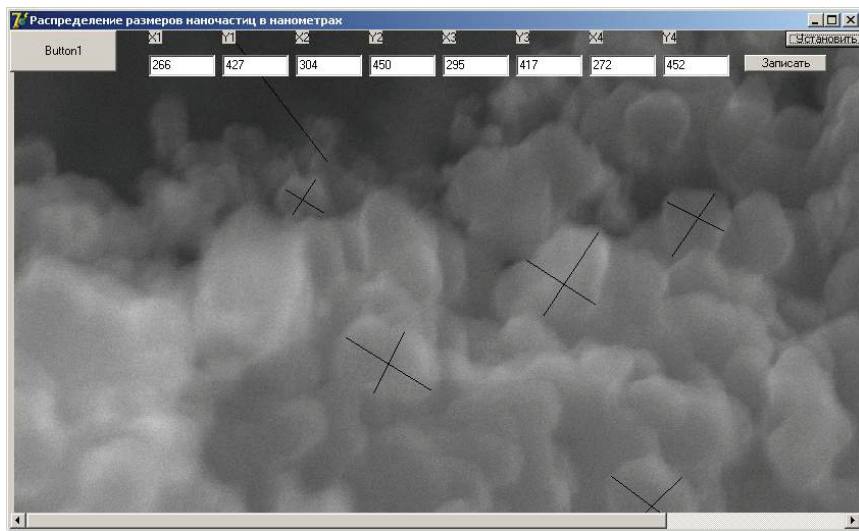


Рисунок 7 – Интерфейс программы для определения размеров частиц

С применением указанного метода построена аналитическая модель закона распределения размера наночастиц углерода по экспериментальным данным и получена оценка доверительных интервалов статистических моментов негауссовских случайных величин на основе нормализующих преобразований, что является теоретической основой для построения адекватных зависимостей количественных характеристик полученных наночастиц от входных параметров плазмохимического синтеза.

**Выводы.** Создана экспериментальная установка с системой мониторинга для управляемого плазмохимического синтеза наноуглерода из газообразного сырья, которая дает возможность вести целенаправленный поиск режимов получения наноуглеродных материалов различных форм и размеров путем варьирования электрических и гидродинамических параметров источника плазмы и изменения условий протекания реакции с помощью высоковольтного высокочастотного генератора с системой автоматического регулирования длины разрядного промежутка. Разработанная система мониторинга процесса синтеза наноуглерода позволяет контролировать параметры плазмохимической реакции в реальном времени, создавать базы данных для последующей обработки и анализа с целью синтеза наноматериалов с заданными свойствами.



**Список литературы.** 1. Касумов, М.М., Покропивный В.В. Сравнительный анализ методов синтеза фуллеренов и углеродных наноструктур // Тез. докл. X Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», 2007. – Киев, 2007. – С. 492-493. 2. Пат. 95543 Україна МПК C01B 31/02 Спосіб одержання вуглецевих наноматеріалів / Богуславський Л.З., Вінниченко Д.В., Назарова Н.С.; заявник і патентовласник Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України. – № а 2010 01186 заявл. 05.02.2010; опубл. 10.08.2011, бюл. № 15. – 9 с. 3. Приходько С.Б. Інтервальне оцінювання параметрів стохастичних диференціальних систем на основі модифікації узагальненого методу моментів // Матеріали XIII Міжнарод. конф. з автоматичного управління. – Вінниця: УНІВЕРСУМ, 2007. – С. 69-75.

*Поступила в редколлегию 18.10.2011*

УДК621.3.002.5

**Н.И.БОЙКО**, д-р техн. наук, глав. науч. сотр., доцент, НТУ «ХПИ»;  
**Л.С.ЕВДОШЕНКО**, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ»;  
**В.М.ИВАНОВ**, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ»;  
**С.Ф.КОНЯГА**, аспирант, НТУ «ХПИ»

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ПЛАЗМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ**

Розглянуто вплив електричних розрядів на протікання плазмохімічних процесів при паровій конверсії метану у синтез-газ. Експериментально одержано бар'єрний розряд у високовольному макеті бар'єрного реактора, який заповнено промисловим Ni каталізатором типу ДІАП.

Influence of electric discharges on the running of plasma-chemical processes in steam conversion of methane to sin-gas is considered. Dielectric barrier discharge is obtained in high voltage scale model of barrier reactor which was filled by industrial Ni catalyst of GIAPtype.

Рассмотрено влияние электрических разрядов на протекание плазмохимических процессов при паровой конверсии метана в синтез-газ. Экспериментально получен барьерный разряд в высоковольтном макете барьерного реактора, заполненного промышленным Ni катализатором типа ГИАП.

Существует ряд подходов для модернизации современных тепловых и плазмохимических технологий конверсии, риформинга углеводородного газообразного сырья в ценные содержащие водород газы. К таким газам относятся и синтез-газ ( $m \times \text{H}_2 + n \times \text{CO}$ ), где  $m, n$  – целые числа. В этих подходах используются электрические разряды [1-3]. Синтез-газ является ценным сырьем для получения чистых жидких топлив, в том числе для двигателей внутреннего сгорания. Газы, обогащенные водородом, могут непосредственно применяться в технологиях модернизации работы двигателей внутреннего сгорания.

В [1] отмечается, что наиболее перспективным подходом при получении водорода в водородной энергетике является подход с использованием паро-